

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-316048

(43)Date of publication of application : 29.10.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/30
B01J 21/08
B01J 21/12
B01J 27/199
B01J 32/00
C07C 67/04
C07C 69/14
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-373675

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 07.12.2001

(72)Inventor : KADOWAKI ETSUKO
NARUMI KOSUKE
UCHIDA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 2001036038

Priority date : 13.02.2001

Priority country : JP

(54) CARRIER FOR CATALYST FOR MANUFACTURING LOWER ALIPHATIC CARBOXYLATE,
CATALYST FOR MANUFACTURING LOWER ALIPHATIC CARBOXYLATE USING THE SAME,
MANUFACTURING METHOD FOR THE CATALYST, AND MANUFACTURING METHOD FOR
LOWER ALIPHATIC CARBOXYLATE USING THE CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst in which catalytic activity is not drastically reduced, the crack and the wear of the catalyst are prevented and stable operation is made possible while a lower aliphatic carboxylate is manufactured, when the lower aliphatic carboxylate is manufactured from a lower olefin and a lower aliphatic mono carboxylic acid.

SOLUTION: The catalyst is used, wherein a catalyst component is carried by a carrier having 39.7-46.3 mass% silicon content or 85-99 mass% silicon content expressed in terms of silicon dioxide or a silicic carrier having ≥ 30 N compressive strength.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-316048

(P2002-316048A)

(43) 公開日 平成14年10月29日 (2002. 10. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 0 1 J	23/30	B 0 1 J	23/30
	21/08		21/08
	21/12		21/12
	27/199		27/199
	32/00		32/00
			Z 4 G 0 6 9
			Z 4 H 0 0 6
			Z 4 H 0 3 9
			Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-373675(P2001-373675)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成13年12月7日(2001. 12. 7)	(72) 発明者	門脇 悦子 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分生産・技術統括部内
(31) 優先権主張番号	特願2001-36038(P2001-36038)	(72) 発明者	鳴海 康介 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分生産・技術統括部内
(32) 優先日	平成13年2月13日(2001. 2. 13)	(74) 代理人	100118740 弁理士 柿沼 伸司
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる担体、それを用いた低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒、その触媒の製造方法およびその触媒を用いた低級脂肪酸カルボン酸エステル

(57) 【要約】

【課題】 低級オレフィンと低級脂肪酸モノカルボン酸から低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造する際に、触媒活性を大幅に低下させることがなく、かつ、低級脂肪酸カルボン酸エステル製造の間の触媒の割れ、摩耗を防ぎ、安定に運転が可能な触媒を提供する。

【解決手段】 珪素含有量が39.7質量%～46.3質量%の範囲または二酸化珪素換算で85質量%～99質量%の範囲にある担体または圧縮強度が30N以上である珪酸質担体に触媒成分を担持させた触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる珪酸質担体であって、その珪素含有量が 39.7 質量%～46.3 質量%の範囲にあることを特徴とする担体。

【請求項 2】 低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる珪酸質担体であって、その珪素含有量が二酸化珪素換算で 85 質量%～99 質量%の範囲にあることを特徴とする担体。

【請求項 3】 低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる珪酸質担体であって、その圧縮強度が 30 N 以上であることを特徴とする担体。

【請求項 4】 担体に担持された、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒であって、前記担体が請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載した担体であることを特徴とする低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒。

【請求項 5】 圧縮強度が 30 N 以上であることを特徴とする、請求項 4 に記載の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒。

【請求項 6】 ヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上が担体上に担持されていることを特徴とする、請求項 4 または請求項 5 のいずれかに記載の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒。

【請求項 7】 ヘテロポリ酸が、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸、リンバナドモリブデン酸、ケイバナドモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸およびリンモリブドタングステン酸からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒。

【請求項 8】 ヘテロポリ酸の塩が、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸、リンバナドモリブデン酸、ケイバナドモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸およびリンモリブドタングステン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、銅塩、金塩およびガリウム塩からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 のいずれかに記載の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒。

【請求項 9】 請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載した担体上にヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を担持する工程を含むことを特徴とする請求項 4～請求項 8 のいずれかに記載の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒の製造方法。

【請求項 10】 以下の第一工程および第二工程を含むことを特徴とする請求項 4～請求項 8 のいずれかに記載の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒の製造方法。

第一工程

請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載した担体にヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を担持させて、ヘテロポリ酸担持触媒を得る工程

第二工程

第一工程で得られたヘテロポリ酸担持触媒を、水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体と接触させて、低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒を得る工程

【請求項 11】 第二工程で用いられる、水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体が、水と酢酸の混合気体であることを特徴とする請求項 10 に記載の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒の製造方法。

【請求項 12】 請求項 4～請求項 8 のいずれかに記載した低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒の存在下に、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相中で反応させることを特徴とする低級脂肪酸カルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 13】 低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸との反応が水の存在下に行うことを特徴とする、請求項 12 に記載の低級脂肪酸カルボン酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる担体、それを用いた低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒、その触媒の製造方法およびその触媒を用いた低級脂肪酸カルボン酸エステルの製造方法に関する。本発明は、特に、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸から低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための触媒に用いる珪酸質担体、それを用いた低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒、その触媒の製造方法およびその触媒を用いた低級脂肪酸カルボン酸エステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 低級脂肪酸カルボン酸とオレフィン類とから気相接触反応により相当するエステルを製造できる

ことはよく知られている。また、かかる反応に対しては、珪酸質担体に担持されたヘテロポリ酸および／またはその塩からなる触媒が有用であることもよく知られている。そして、ここで用いられる珪酸質担体は、いわゆるシリカ担体として知られている。かかる技術を開示する最近の文献としては、具体的には、例えば、特開平11-269126号公報、特開平11-263748号公報などを挙げることができる。

【0003】これらの特開平11-269126号公報および特開平11-263748号公報には、低級脂肪酸カルボン酸と低級オレフィンとを、気相中で、シリカ担体（珪酸質支持体）に担持されたヘテロポリ酸触媒と接触させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造することが開示されている。ここで、最適の性能を達成するためにはシリカ担体は99質量%以上の純度を有するのが好ましいということが記載され、そしてこれは不純物が触媒活性に悪影響を及ぼす可能性があるためであると記載されている。したがって、触媒活性を向上させるためには担体として用いられる珪酸質担体の珪素純度が高いことが望ましい。しかし、珪素純度の高い珪酸質担体は非常に強度が弱く、これらの強度の弱い担体を用いた触媒を使用すると、触媒調製時に割れが生じたり、エステル製造の際に使用時間に応じて触媒の割れや摩耗が発生する。しかるに、これらは、反応器の圧力損失の増大につながり、安定運転に支障を来す場合がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸から低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造する際に使用する珪酸質担体触媒において、触媒活性を大幅に低下させることがなく、かつ、低級脂肪酸カルボン酸エステル製造の間の触媒の割れ、摩耗を防ぎ、安定に運転を行うことが可能な低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒を与えることのできる担体を提供し、併せてそれを用いた低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒、その触媒の製造方法およびその触媒を用いた低級脂肪酸カルボン酸エステルの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる珪酸質担体であって、その珪素含有量が39.7質量%～46.3質量%の範囲にある担体を提供する。

【0006】本発明は、また、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる珪酸質担体であって、その珪素含有量が二酸化珪素換算で85質量%～99質量%の

範囲にある担体を提供する。

【0007】本発明は、また、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる珪酸質担体であって、その圧縮強度が30N以上である担体を提供する。

【0008】本発明は、また、担体に担持された、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒であって、その担体が上記本発明の担体のいずれかである触媒を提供する。

【0009】本発明は、また、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒の製造方法であって、ヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を上記本発明の担体のいずれかの上に担持する工程を含む方法を提供する。

【0010】本発明は、また、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒の製造方法であって、以下の第一工程および第二工程を含む方法を提供する。

【0011】第一工程

上記本発明の担体のいずれかの上にヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を担持させて、ヘテロポリ酸担持触媒を得る工程。

【0012】第二工程

第一工程で得られたヘテロポリ酸担持触媒を、水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体と接触させて、前記低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒を得る工程。

【0013】本発明は、さらに、上記本発明の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒の存在下に、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相中で反応させることを含む低級脂肪酸カルボン酸エステルの製造方法を提供する。

【0014】さらに本発明は例えば次の事項からなる。

〔1〕 低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる珪酸質担体であって、その珪素含有量が39.7質量%～46.3質量%の範囲にあることを特徴とする担体。

【0015】〔2〕 低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪酸カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒に用いる珪酸質担体であって、その珪素含有量

が二酸化珪素換算で 85 質量%～99 質量%の範囲にあることを特徴とする担体。

【0016】〔3〕 低級オレフィンと低級脂肪族カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪族カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒に用いる珪酸質担体であって、その圧縮強度が 30 N 以上であることを特徴とする担体。

【0017】〔4〕 担体に担持された、低級オレフィンと低級脂肪族カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪族カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒であって、前記担体が

〔1〕～〔3〕のいずれかに記載した担体であることを特徴とする低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒。

【0018】〔5〕 圧縮強度が 30 N 以上であることを特徴とする、〔4〕に記載の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒。

【0019】〔6〕 ヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上が担体上に担持されていることを特徴とする、〔4〕または

〔5〕のいずれかに記載の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒。

【0020】〔7〕 ヘテロポリ酸が、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸、リンバナドモリブデン酸、ケイバナドモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸およびリンモリブドタングステン酸からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする〔6〕に記載の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒。

【0021】〔8〕 ヘテロポリ酸の塩が、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸、リンバナドモリブデン酸、ケイバナドモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸およびリンモリブドタングステン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、銅塩、金塩およびガリウム塩からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする〔6〕又は〔7〕のいずれかに記載の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒。

【0022】〔9〕 〔1〕～〔3〕のいずれかに記載した担体上にヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を担持する工程を含むことを特徴とする〔4〕～〔8〕のいずれかに記載の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒の製造方法。

【0023】〔10〕 以下の第一工程および第二工程を含むことを特徴とする〔4〕～〔8〕のいずれかに記載の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒の製造方法。

【0024】第一工程

〔1〕～〔3〕のいずれかに記載した担体にヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を担持させて、ヘテロポリ酸担持触媒を得る工程

【0025】第二工程

第一工程で得られたヘテロポリ酸触媒を、水、低級脂肪族カルボン酸および低級脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体と接触させて、低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒を得る工程

【0026】〔11〕 第二工程で用いられる、水、低級脂肪族カルボン酸および低級脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体が、水と酢酸の混合気体であることを特徴とする〔10〕に記載の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒の製造方法。

【0027】〔12〕 〔4〕～〔8〕のいずれかに記載した低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒の存在下に、低級オレフィンと低級脂肪族カルボン酸とを気相中で反応させることを特徴とする低級脂肪族カルボン酸エステルの製造方法。

【0028】〔13〕 低級オレフィンと低級脂肪族カルボン酸との反応が水の存在下に行うことを特徴とする、〔12〕に記載の低級脂肪族カルボン酸エステルの製造方法。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明者らは、低級オレフィンと低級脂肪族カルボン酸から低級脂肪族カルボン酸エステルを製造する際に使用する珪酸質担体触媒において、低級脂肪族カルボン酸エステル製造の間の触媒の割れ、摩耗を防ぎ、安定に運転を行うことが可能な触媒を探索すべく、鋭意研究を行った。その結果、触媒の圧縮強度は珪酸質担体の珪素純度と密接に関連し、この珪酸質担体中の珪素の含有量が所定の範囲内にある場合に、触媒活性を大幅に低下させることがなく、かつ、低級脂肪族カルボン酸エステル製造の間の触媒の割れ、摩耗を防ぎ、安定に運転を行うことが可能な低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒を与えることができることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0030】本発明の珪酸質担体における珪素含有量は、39.7 質量%～46.3 質量%（二酸化珪素換算で 85 質量%～99 質量%）、好ましくは 41.1 質量%～46.3 質量%（二酸化珪素換算で 88 質量%～99 質量%）、さらに好ましくは 42.1 質量%～46.3 質量%（二酸化珪素換算で 90～99 質量%）であるのがよい。さらに、本発明によれば、かかる範囲の珪素含有量を有する本発明の担体は、30 N 以上の圧縮強度を有することが見出され、これによって上記本発明の課題の解決が可能となったものである。

【0031】担体の珪素含有量は、誘導型プラズマ発光

分光分析法（以下、「ICP」と略す。）、蛍光X線分析法、原子吸光分析法の如き化学分析法により測定することができる。これらの方法においてはこの珪素含有量は一般に二酸化珪素含有量として測定することができる。本発明においては、これらの方法のうち、ICPで測定された二酸化珪素含有量を用いることが好ましいが、他の方法で測定した値に準じて、またはこれらの測定値から外挿して得た値を用いることもできる。

【0032】本発明の担体の製造方法としては、特に制限はなく、どのような方法を用いてもよい。それらの具体例は、「造粒ハンドブック」（社団法人 日本粉体工技術協会編、株式会社オーム社発行、平成3年3月10日 第1版）の661頁「主原料・副原料」～671頁「造粒プロセス」に記載されているが、これに限定されるものではない。

【0033】本発明の担体は、いかなる形状にあってもよく、特に制限されるものではない。例えば、粉末状、球状、ペレット状その他の任意の状態のものを用いることができ、好ましくは球状またはペレット状のものである。さらに、粒径においても特に制限はない。好ましい粒径は、反応の形態により異なるが固定床方式で用いる場合には、2mm～10mmの範囲であり、より好ましくは3mm～7mmの範囲である。一方、流動床方式で用いる場合には、好ましくは粉末から粒径5mmの範囲であり、より好ましくは粉末から粒径2mmの範囲である。

【0034】本発明によれば、また、上記の如き本発明の担体に担持された、低級オレフィンと低級脂肪族カルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪族カルボン酸エステルを製造するための低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒が提供される。かかる触媒においては担体の圧縮強度とほぼ同等の圧縮強度が保持されるので、本発明の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒もまた30N以上の圧縮強度を有する。

【0035】本発明の低級脂肪族カルボン酸エステル製*

ケイタングステン酸	$H_4 [SiW_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$
リントングステン酸	$H_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$
リンモリブデン酸	$H_3 [PMo_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$
ケイモリブデン酸	$H_4 [SiMo_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$
ケイバナドタングステン酸	$H_{4+n} [SiV_nW_{12-n}O_{40}] \cdot x H_2O$
リンバナドタングステン酸	$H_{3+n} [PV_nW_{12-n}O_{40}] \cdot x H_2O$
リンバナドモリブデン酸	$H_{3+n} [PV_nMo_{12-n}O_{40}] \cdot x H_2O$
ケイバナドモリブデン酸	$H_{4+n} [SiV_nMo_{12-n}O_{40}] \cdot x H_2O$
ケイモリブドタングステン酸	$H_4 [SiMo_nW_{12-n}O_{40}] \cdot x H_2O$
リンモリブドタングステン酸	$H_3 [PMo_nW_{12-n}O_{40}] \cdot x H_2O$

（上式中、nは1～11の整数であり、xは1以上の整数である）などを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0039】好ましくは、ケイタングステン酸、リントングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、

*造用触媒は、例えば、上述した如き本発明の担体上にヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種を担持させる工程を含む方法により製造することができる。

【0036】本発明の触媒の製造に用いることのできる上記ヘテロポリ酸は、中心元素および酸素が結合した周辺元素からなるものである。中心元素は、通常珪素または磷であるが、元素の周期律表の1族～17族の多種の原子から選ばれる任意の1つからなることができる。具体的には、例えば、第二銅イオン；二価のベリリウム、亜鉛、コバルトまたはニッケルイオン；三価のホウ素、アルミニウム、ガリウム、鉄、セリウム、ヒ素、アンチモン、磷、ビスマス、クロムまたはロジウムイオン；四価の珪素、ゲルマニウム、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、硫黄、テルル、マンガン、ニッケル、白金、トリウム、ハフニウム、セリウムイオンおよび他の希土類イオン；五価の磷、ヒ素、バナジウム、アンチモンイオン；六価のテルルイオン；および七価のヨウ素イオン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。また、周辺元素の具体例としては、タングステン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タンタル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0037】このようなヘテロポリ酸は、また、「ポリオキソアニオン」、「ポリオキソ金属塩」または「酸化金属クラスター」として知られている。よく知られているアニオン類の幾つかの構造には、この分野の研究者本人にちなんで名前が付けられており、例えば、ケギン、ウエルスードソンおよびアンダーソン－エバンス－アロフ構造として知られている。詳しくは、「ポリ酸の化学」（社団法人日本化学会編、季刊化学総説No. 20、1993年）に記載がある。ヘテロポリ酸は、通常高分子量、例えば、700～8500の範囲の分子量を有し、その単量体だけでなく、二量体錯体をも含む。

【0038】ヘテロポリ酸の具体例としては、

ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸であり、より好ましくはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸である。

【0040】このようなヘテロポリ酸の合成方法として

は、特に制限はなく、どのような方法を用いてもよい。例えば、モリブデン酸またはタングステン酸の塩とヘテロ原子の単純酸素酸またはその塩を含む酸性水溶液(pH 1~2程度)を熱することによって得ることができる。生成したヘテロポリ酸水溶液からヘテロポリ酸化合物を単離するには、金属塩として晶析分離する方法などがある。それらの具体例は、「新実験化学講座8 無機化合物の合成(ⅡⅡ)」(社団法人日本化学会編、丸善株式会社発行、昭和59年8月20日、第3版)の1413頁に記載されているが、これに限定されるものではない。また、合成したヘテロポリ酸のケギン構造の確認は、化学分析のほか、X線回折、UV、IRの測定により行うことができる。

【0041】ヘテロポリ酸は、特に、ヘテロポリ酸が遊離酸および幾つかの塩である場合に、水または他の酸素含有溶媒のような極性溶媒に対して比較的高い溶解度を有しており、それらの溶解度は適当な対イオンを選択することにより制御することができる。

【0042】ヘテロポリ酸の担体への担持は、ヘテロポリ酸を溶媒に溶解または懸濁させて得られた溶液または懸濁液を担体に吸収させることにより行うことができる。

【0043】ヘテロポリ酸の担持量は、担体の全重量に対して10質量%~150質量%の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは30質量%~100質量%の範囲である。ヘテロポリ酸の含有量が10質量%より少ないと、触媒中の活性成分の含有量が少なすぎて、触媒単位質量あたりの活性が低くなる恐れがある。また、ヘテロポリ酸の含有量が150質量%を超えると、有効細孔容積が減少し、担持量を増やした効果が現れにくくなると同時に、コーキングも発生しやすくなり、触媒寿命が著しく短くなる恐れがある。

【0044】本発明の触媒の製造に用いることのできるヘテロポリ酸塩は、上記したヘテロポリ酸の水素原子の一部または全部を置換した金属塩またはオニウム塩であってよい。具体的には、例えば、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、バリウム、銅、金およびガリウムの金属塩やオニウム塩を挙げることができるが、それらに限定されるものではない。好ましくはリチウム塩、ナトリウム塩、ガリウム塩、銅塩、金塩であり、より好ましくはリチウム塩、ナトリウム塩、銅塩である。

【0045】ヘテロポリ酸の塩を形成する元素の原料としては、硝酸リチウム、酢酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、炭酸リチウム、リン酸リチウム、シュウ酸リチウム、亜硝酸リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、硝酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、クエン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム六水和物、酢酸マグネシウム四水和物、硫酸マグ

ネシウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム第二水和物、シュウ酸マグネシウム二水和物、塩化マグネシウム、クエン酸マグネシウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、リン酸水素バリウム、シュウ酸バリウム一水和物、亜硫酸バリウム、塩化バリウム、クエン酸バリウム、硝酸銅、酢酸銅、硫酸銅、炭酸銅、二リン酸銅、シュウ酸銅、塩化銅、クエン酸銅、塩化第一金、塩化金酸、酸化第二金、水酸化第二金、硫化第二金、硫化第一金、二塩化ガリウム、一塩化ガリウム、クエン酸ガリウム、酢酸ガリウム、硝酸ガリウム、硫酸ガリウム、リン酸ガリウム、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、クエン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸一アンモニウム、硫酸アンモニウムなどを挙げることができるが、これらに制限されるものではない。

【0046】好ましくは、硝酸リチウム、酢酸リチウム、炭酸リチウム、シュウ酸リチウム、クエン酸リチウム、硝酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、硝酸銅、酢酸銅、炭酸銅、クエン酸銅、塩化第一金、塩化金酸、クエン酸ガリウム、酢酸ガリウム、硝酸ガリウムであり、より好ましくは硝酸リチウム、酢酸リチウム、炭酸リチウム、シュウ酸リチウム、クエン酸リチウム、硝酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、硝酸銅、酢酸銅、炭酸銅、クエン酸銅である。

【0047】かかるヘテロポリ酸塩の具体例としては、ケイタングステン酸のリチウム塩、ケイタングステン酸のナトリウム塩、ケイタングステン酸の銅塩、ケイタングステン酸の金塩、ケイタングステン酸のガリウム塩、リンタングステン酸のリチウム塩、リンタングステン酸のナトリウム塩、リンタングステン酸の銅塩、リンタングステン酸の金塩、リンタングステン酸のガリウム塩、リンモリブデン酸のリチウム塩、リンモリブデン酸のナトリウム塩、リンモリブデン酸の銅塩、リンモリブデン酸の金塩、リンモリブデン酸のガリウム塩、ケイモリブデン酸のリチウム塩、ケイモリブデン酸のナトリウム塩、ケイモリブデン酸の銅塩、ケイモリブデン酸の金塩、ケイモリブデン酸のガリウム塩、ケイバナドタングステン酸のリチウム塩、ケイバナドタングステン酸のナトリウム塩、ケイバナドタングステン酸の銅塩、ケイバナドタングステン酸の金塩、ケイバナドタングステン酸のガリウム塩、リンバナドタングステン酸のリチウム塩、リンバナドタングステン酸のナトリウム塩、リンバナドタングステン酸の銅塩、リンバナドタングステン酸の金塩、リンバナドタングステン酸のガリウム塩、リンバナドモリブデン酸のリチウム塩、リンバナドモリブデン酸のナトリウム塩、リンバナドモリブデン酸の銅塩、リンバナドモリブデン酸の金塩、リンバナドモリブデン

酸のガリウム塩、ケイバナドモリブデン酸のリチウム塩、ケイバナドモリブデン酸のナトリウム塩、ケイバナドモリブデン酸の銅塩、ケイバナドモリブデン酸の金塩、ケイバナドモリブデン酸のガリウム塩等を挙げることができる。

【0048】好ましくは、ケイタングステン酸のリチウム塩、ケイタングステン酸のナトリウム塩、ケイタングステン酸の銅塩、ケイタングステン酸の金塩、ケイタングステン酸のガリウム塩、リタングステン酸のリチウム塩、リタングステン酸のナトリウム塩、リタングステン酸の銅塩、リタングステン酸の金塩、リタングステン酸のガリウム塩、リンモリブデン酸のリチウム塩、リンモリブデン酸のナトリウム塩、リンモリブデン酸の銅塩、リンモリブデン酸の金塩、リンモリブデン酸のガリウム塩、ケイモリブデン酸のリチウム塩、ケイモリブデン酸のナトリウム塩、ケイモリブデン酸の銅塩、ケイモリブデン酸の金塩、ケイモリブデン酸のガリウム塩、ケイバナドタングステン酸のリチウム塩、ケイバナドタングステン酸のナトリウム塩、ケイバナドタングステン酸の銅塩、ケイバナドタングステン酸の金塩、ケイバナドタングステン酸のガリウム塩、リンバナドタングステン酸のリチウム塩、リンバナドタングステン酸のナトリウム塩、リンバナドタングステン酸の銅塩、リンバナドタングステン酸の金塩、リンバナドタングステン酸のガリウム塩である。

【0049】さらに、より好ましくは、ケイタングステン酸のリチウム塩、ケイタングステン酸のナトリウム塩、ケイタングステン酸の銅塩、ケイタングステン酸の金塩、ケイタングステン酸のガリウム塩、リタングステン酸のリチウム塩、リタングステン酸のナトリウム塩、リタングステン酸の銅塩、リタングステン酸の金塩、リタングステン酸のガリウム塩、ケイバナドタングステン酸のリチウム塩、ケイバナドタングステン酸のナトリウム塩、ケイバナドタングステン酸の銅塩、ケイバナドタングステン酸の金塩、ケイバナドタングステン酸のガリウム塩、リンバナドタングステン酸のリチウム塩、リンバナドタングステン酸のナトリウム塩、リンバナドタングステン酸の銅塩、リンバナドタングステン酸の金塩、リンバナドタングステン酸のガリウム塩である。

【0050】ヘテロポリ酸塩の担体への担持方法には、大別して以下の(1)～(3)の3種の方法が挙げられる。

【0051】(1)担体に所望のヘテロポリ酸を担持させた後、塩を形成する所望の元素の原料を担持させる方法。

【0052】(2)担体に所望のヘテロポリ酸および塩を形成する元素の原料と一緒にまたは予めヘテロポリ酸塩として調製しておいたものを担持させる方法。

【0053】(3)担体に予め塩を形成する元素の原料

を担持させた後、所望のヘテロポリ酸を担持する方法。

【0054】上記(1)～(3)のいずれの方法においても、ヘテロポリ酸、その塩および塩を形成する元素の原料は、適当な溶媒に溶解または懸濁させて担体に担持させることができる。用いることのできる溶媒は、所望のヘテロポリ酸、その塩および塩を形成する元素の原料を均一に溶解または懸濁できるものであれば何であってもよく、水、有機溶媒またはそれらの混合物等が用いられる。好ましくは、水、アルコール、カルボン酸が用いられる。

【0055】所望のヘテロポリ酸、その塩、および塩を形成する元素の原料を溶解または懸濁させる方法も、これらを均一に溶解または懸濁できるものであれば何であってもよく、遊離酸の場合にはこれを溶解できるものであればそのまま溶媒に溶解させてもよく、完全に溶解できない場合でも微粉末状にするなどして均一に懸濁できれば、そのようにして懸濁させてもよい。

【0056】(1)の方法では、ヘテロポリ酸を溶媒に溶解または懸濁させることによって得られた溶液または懸濁液を担体に吸収させてヘテロポリ酸を担体に担持させ、その後、所望の塩を形成する元素の原料の溶液または懸濁液を担体に吸収させて元素を担持させる。このとき担体上で中和反応が進行し、その結果ヘテロポリ酸塩を担持した触媒が調製できる。

【0057】(2)の方法では、ヘテロポリ酸および塩を形成する元素の原料と一緒に溶解または懸濁させるか、またはそれらを別々に溶解または懸濁させた後に混合して均一な溶液または懸濁液を調製し、これを担体に吸収させて担持させる。また、ヘテロポリ酸塩の状態の化合物であれば、遊離酸の場合と同様にして均一な溶液または懸濁液を得ることができる。

【0058】(3)の方法では、予め塩を形成する元素の原料の溶液または懸濁液を調製し、これを担体に吸収させて元素を担持させ、その後、所望のヘテロポリ酸を担持させる。この方法には、担体が予め含んでいるヘテロポリ酸の塩を形成することが可能な元素を利用する方法も含まれる。

【0059】すなわち、担体が予め含んでいる元素の一部または全部が、ヘテロポリ酸を担持した時にその塩を形成するように働くことがあり、結果としてヘテロポリ酸塩を形成することがある。このような元素の種類としては、例えば、カリウム、ナトリウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、チタン、アルミニウム等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0060】担体が予め含んでいる元素の種類やその量は、ICP、蛍光X線法、原子吸光法のような化学分析法により測定できる。その種類や量は担体により異なるが、カリウム、ナトリウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、チタン、アルミニウム等は比較的多く含まれている場合があり、含有量としては0.001質量%～5.

0 質量%程度である。従って、担持するヘテロポリ酸の種類や量にもよるが、担体とヘテロポリ酸の組み合わせによっては塩を形成するに充分な量の元素が予め担体に含まれている場合もあり得る。

【0061】ヘテロポリ酸塩の担持量としては、担体の全質量に対して10質量%～150質量%の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは30質量%～100質量%の範囲である。ヘテロポリ酸塩の含有量が10質量%より少ないと、触媒中の活性成分の含有量が少なすぎて、触媒単位質量あたりの活性が低くなる恐れがある。また、ヘテロポリ酸塩の含有量が150質量%を超えると、有効細孔容積が減少し、担持量を増やした効果が現れにくくなると同時に、コーキングも発生しやすくなり、触媒寿命が著しく短くなる恐れがある。

【0062】ヘテロポリ酸および／またはそれらの塩の溶液または懸濁液を担体に担持する方法に特に制限はなく、公知の方法で実施できる。具体的には、例えば、ヘテロポリ酸を使用する担体の吸水液量相当の蒸留水に溶解させ、その溶液を担体中含浸させることにより調製することができる。また、過剰の水溶液を用い、担体をヘテロポリ酸溶液中に適度に動かしながら浸漬し、その後濾過して過剰の酸を取り除くことにより調製することもできる。このときの溶液または懸濁液の容積は、用いる担体やその担持方法により異なる。

【0063】このようにして得られた湿潤触媒は、加熱オープン内に数時間置いて乾燥することが適当であり、その乾燥方法にも特に制限はなく、静置式でも、ベルトコンベアのような方法でも何れでも行うことができる。乾燥後は、吸湿しないようにデシケータ内で周囲温度まで冷却する。

【0064】このようにして得られるヘテロポリ酸塩触媒におけるヘテロポリ酸および／または塩の担持量は、便宜的には得られた触媒の乾燥後の重量から使用した担体の重量を差し引くことにより計算できるし、より正確にはICP、蛍光X線分析法、原子吸光分析法等の化学分析法により測定することができる。

【0065】本発明の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒は、好ましくは、前述した本発明の担体上にヘテロポリ酸および／またはその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を担持させて触媒を得る第一工程、およびこの触媒を水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体と接触させて低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒を得る第二工程を含む方法により製造することができる。

【0066】この方法において、第一工程におけるヘテロポリ酸および／またはその塩の担体への担持は、前述した方法について詳細に説明した方法に従って実施することができる。

【0067】しかして、上記製造方法の第二工程は、第

一工程で得られたヘテロポリ酸および／またはその塩を担持した触媒を、水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体と接触させる工程である。

【0068】第一工程で得られた触媒と、水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体との接触の方法には特に制限はなく、例えば、(a)第一工程で得られた触媒を、水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体の雰囲気下に置く方法、(b)第一工程で得られた触媒に、水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体を通過させる方法、(c)水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体の雰囲気中を、第一工程で得られた触媒を通過させる方法等で行うことができ、さらに所望によりこれらの2種以上の方法を併用してもよい。

【0069】より具体的な第二工程の実施の方法としては、例えば、第一工程で得られた担持触媒を容器に充填して前記気体を接触させる方法や、容器に代えて後に低級脂肪酸エステル製造方法を実施する反応器に第一工程で得られた触媒を充填し、反応原料を供給する前に前記気体を接触させる方法などを挙げることができる。また、その際用いる容器や反応器の形状についても、縦型、横型など何れの形状であってもよく、特に制限はない。

【0070】触媒の再充填の手間や容器コストの点から第二工程の好ましい実施形態としては、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とを気相中で反応させて低級脂肪酸エステルを製造する際に使用する反応器に第一工程で得られた触媒を容器に充填し、次いで反応原料を供給する前に水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体を接触させる方法を挙げることができる。かかる方法は、閉鎖循環方式でも、流通方式でも、どちらでも実施することができる。

【0071】第二工程は、水、低級脂肪酸カルボン酸および低級脂肪酸アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体の露点以上の条件で実施されるのが好ましい。この気体の露点以下の条件の場合には、この気体の一部が液体になる恐れがあり、その場合には第一工程で担体に担持したヘテロポリ酸および／またはその塩、あるいは必要に応じて担持した他の触媒成分が溶出し、触媒組成が変わったり、最悪の場合は触媒が失活する等の恐れがある。このような触媒への悪影響を与える恐れがなければ、第二工程を行う条件として特に制限はない。

【0072】前記気体の露点以上の条件として好ましい

形態としては、気体の組成や実施の際の圧力等の条件により異なるが、接触温度は80℃～300℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは100℃～260℃の範囲である。

【0073】また、接触圧力としては、常圧でも、加圧でも、特に制限はない。好ましくは0MPaG～3MPaG（ゲージ圧）の範囲であり、より好ましくは0MPaG～2MPaG（ゲージ圧）の範囲である。

【0074】第二工程で用いる、水、低級脂肪族カルボン酸および低級脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体における低級脂肪族カルボン酸としては、炭素数1～6の低級脂肪族カルボン酸が好ましい。具体的には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸等を挙げることができる。特に好ましくは酢酸またはプロピオン酸である。

【0075】また、第二工程で用いる、水、低級脂肪族カルボン酸および低級脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体における低級脂肪族アルコールとしては、炭素数1～炭素数6の低級脂肪族アルコールが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等を挙げることができる。特に好ましくはメタノール、エタノールまたはn-プロパノールである。

【0076】第二工程で用いる、水、低級脂肪族カルボン酸および低級脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体の組成としては特に制限はない。水、低級脂肪族カルボン酸および、または低級脂肪族アルコールを任意の割合で混合して用いることができる。好ましくは、モル比で、水：低級脂肪族カルボン酸：低級脂肪族アルコール＝1.0：0.1～10.0：0.1～5.0の範囲である。この気体の組成は、接触の最初から最後まで一定であってもよいし、接触時間または接触の段階に応じて変えられてもよい。

【0077】第二工程で用いる、水、低級脂肪族カルボン酸および低級脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体のより好ましい形態としては、水単独のものや水と酢酸の混合気体を挙げることができる。特に好ましくは水と酢酸の混合気体であり、これを用いると短時間で所定の効果が得られる。水と酢酸の混合気体を用いる場合の組成としては、特に制限はない。好ましくは、モル比で、水：酢酸＝1.0：0.1～10.0の範囲であり、より好ましくは水：酢酸＝1.0：0.5～5.0の範囲である。

【0078】第二工程において、水、低級脂肪族カルボン酸および低級脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体との接触を行う際における気体の供給速度である気体の空間速度（以下、「GHSV」と略す。）には、特に制限はない。好ましくはGHSVが100hr⁻¹～7000hr⁻¹の範囲であ

り、より好ましくは300hr⁻¹～3000hr⁻¹の範囲である。GHSVがあまりに大きいと、気体の使用量が増大し、コストの観点より好ましくない。この観点から、一定量の気体を供給した後に、容器内に封じ込めた状態で接触させることもできる。

【0079】接触を行う時間には特に制限はないが、0.5時間～200時間の範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.5時間～100時間の範囲であり、もっとも好ましくは0.5時間～50時間の範囲である。最適な時間は、気体の組成、濃度、接触時の温度や圧力、触媒成分により異なる。

【0080】一般に、接触時間が0.5時間より短いと、第二工程の効果が充分に現れない恐れがある。また、接触する時間を長くすると効果は増大する傾向にあるが、時間を200時間より長くしても、それ以上効果が増大する傾向は見られなくなり、一方で気体を流通状態で接触させている場合は気体の使用量が多くなり、経済的に好ましくない。

【0081】なお、前述した第一工程と第二工程は、連続的に行われてもよく、それぞれ全く独自に行われてもよい。すなわち、例えば、第一工程を経た触媒を購入し、この触媒を用いて第二工程を行ってもよい。

【0082】また、前述した本発明の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒の製造方法においては、必要に応じて他の工程が行われてもよい。かかる工程は、担体上にヘテロポリ酸および／またはその塩を担持する前または後あるいはその間に、あるいは第一工程の前、第一工程と第二工程との間および第二工程の後並びにそれらの工程の間のいずれにおいて行われてもよい。

【0083】このような必要に応じて行われる他の工程としては、例えば、触媒性能のより一層の向上を目的とする第三成分の担持工程を挙げることができる。このような場合、可能であればその担持操作をヘテロポリ酸および／またはその塩の担持操作と同時に行ってもよい。また、水、低級脂肪族カルボン酸および低級脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含む気体との接触の後に、さらに他の気体との接触を行うこともできる。

【0084】本発明によれば、また、本発明の低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒の存在下に、低級オレフィンと低級脂肪族カルボン酸とを気相中で反応させることを含む低級脂肪族カルボン酸エステルの製造方法が提供される。

【0085】この方法を実施する際の気相反応の反応形式には特に制限はない。固定床方式、流動床方式等の何れの形式でも実施することができ、触媒の形状や大きさを左右する担体の形状も、実施する反応形式に合わせて所望に選択することができることは前述したとおりである。

【0086】本発明の低級脂肪族カルボン酸エステルの

製造方法において使用することができる低級オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブテンまたはそれらの二種以上の混合物を挙げることができる。

【0087】また、低級脂肪酸カルボン酸としては、炭素数1～炭素数4のカルボン酸であるのが適当であり、具体的には、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸、メタクリル酸等を挙げることができる。

【0088】原料である低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸との使用割合には特に制限はない。低級オレフィンの転化率の観点からは、低級脂肪酸カルボン酸に対して等モルもしくは過剰モル量の低級オレフィンを使用することが好ましい。具体的には、低級オレフィンと低級脂肪酸カルボン酸とのモル比で、低級オレフィン：低級脂肪酸カルボン酸＝1：1～30：1の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは3：1～20：1の範囲であり、さらに好ましくは5：1～15：1の範囲である。

【0089】また、本発明の低級脂肪酸カルボン酸エステルの製造方法においては、低級オレフィンおよび低級脂肪酸カルボン酸からなる原料に少量の水を添加することが、触媒活性の維持の観点から好ましい。しかし、あまりに多量の水を添加すると、アルコール、エーテル等の副生成物の生成量も増えてくる恐れがある。好ましい水の添加量は、原料である低級オレフィンおよび低級脂肪酸カルボン酸とさらに添加した水との総和に対する水のモル比として、0.5モル％～15モル％の範囲であり、より好ましくは2モル％～8モル％の範囲である。

【0090】この方法における好ましい温度や圧力等の反応条件は、原料として用いられる低級オレフィンおよび低級脂肪酸カルボン酸の種類に応じて異なる。温度や圧力等の反応条件の組み合わせは、原料が気体状を保つことが可能であり、かつ、反応が十分に進行する範囲であることが好ましい。一般には、温度としては、120℃～300℃の範囲が好ましく、より好ましくは140℃～250℃の範囲である。また、圧力としては、0MPaG～3MPaG（ゲージ圧）の範囲が好ましく、より好ましくは0MPaG～2MPaG（ゲージ圧）の範囲である。

【0091】原料のGHSVは、特に制限はないが、あまりに大きいと反応が十分に進行しないままに原料が通過してしまうことになり、一方あまりに小さいと生産性が低くなる等の問題点が生じる恐れがある。好ましくはGHSVは100hr⁻¹～7000hr⁻¹の範囲、より好ましくは300hr⁻¹～3000hr⁻¹の範囲である。

【0092】また、未反応の低級オレフィンや反応の副生物であるアルコールやエーテルはそのままリサイクルして使用することもできる。このとき、低級脂肪酸カル

ボン酸エステル製造用触媒にとって有害なブテンやアルデヒドのような物質は、オレフィン、アルコール、エーテル等と分離しにくく、そのまま反応器に送られてしまう場合がある。このような場合、触媒の性能を著しく低下させるか、またはその寿命を極端に縮めてしまう恐れがある。したがって、反応の段階でこれらの副生物の生成量を大幅に低減できることが可能な本発明の低級脂肪酸カルボン酸エステル製造用触媒を用いる、本発明の低級脂肪酸カルボン酸エステルの製造方法は、上記のようになりサイクル系をその製造プロセスに組み込む場合に、特に効果的である。

【0093】

【実施例】以下の実施例および比較例を参照して本発明をさらに説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すものであって、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0094】なお、例中の測定値は、次の方法により分析もしくは測定することにより、得られたものである。

1. 担体中の珪素並びに他の元素の含有量の分析方法

担体1gをはかりとり、50%HF（フッ化水素酸水溶液）10mlを加え、試料を溶解させた。未溶解部分があるものについては、さらに加圧酸分解を200℃で4時間行い、完全に溶解させた。この試料液に蒸留水を加えて適宜希釈し、誘導結合型プラズマ発光分析－質量分析法（ICP-MS）により定量を行なった。

【0095】2. 触媒中の担体の珪素含有量の分析方法
上記担体中の珪素含有量の分析方法に準じて分析を行った。ただし、触媒成分のヘテロポリ酸として珪素を含む化合物、例えば、ケイタングステン酸などは、水抽出などによりヘテロポリ酸のみを抽出させた後、担体中の純度を測定することによりその珪素含有量を求めることができる。

【0096】3. 圧縮強度の測定法

JIS Z 8841「造粒物－強度試験方法」に従って測定した。なお、担体の割れ率は、担体100mLを110℃で4時間乾燥させた後、デシケーターに入れて室温まで放冷し、500mLの蒸留水を入れた1Lのビーカー中に放冷した担体を50mL投入し、30分後に割れた担体と割れなかった担体との割合を求め、これを％で示した。

【0097】実施例1～実施例7および比較例1～比較例6

担体

担体として以下のものを用いた。

【0098】

担体1：天然シリカ（ズードヘミー触媒株式会社製KA-0）

比表面積103.7m²/g

細孔容積0.33cm³/g

圧縮強度62N

担体 2 : 天然シリカ (ブードヘミー触媒株式会社製 K A - 1)

比表面積 $110.8 \text{ m}^2/\text{g}$

細孔容積 $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$

圧縮強度 84 N

担体 3 : 天然シリカ (ブードヘミー触媒株式会社製 K A - 160)

比表面積 $158.1 \text{ m}^2/\text{g}$

細孔容積 $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$

圧縮強度 71 N

担体 4 : 合成シリカ (日揮化学株式会社製 N 602 T)

比表面積 $132 \text{ m}^2/\text{g}$

細孔容積 $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$

圧縮強度 30 N

【0099】

担体 5 : 合成シリカ (富士シリシア株式会社製 C A R I A C T Q - 10)

比表面積 $309 \text{ m}^2/\text{g}$

細孔容積 $1.02 \text{ cm}^3/\text{g}$

* 圧縮強度 20 N

担体 6 : 合成シリカ (グレースデビソン社製 G r a c e 57)

比表面積 $430 \text{ m}^2/\text{g}$

細孔容積 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$

圧縮強度 13 N

担体 7 : シリカ・アルミナ (日揮化学株式会社製 N 631 L)

比表面積 $480 \text{ m}^2/\text{g}$

10 細孔容積 $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$

圧縮強度 1900 N

上記担体のそれぞれについて元素含有量の分析を行った。得られた各元素の酸化物としての含有量を表 1 に示す。

【0100】また、上記担体のそれぞれについて得られた割れ率を表 2 に示す。

【0101】

【表 1】

*

	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	その他
担体 1	96.04	0.657	1.389	0.229	0.762	0.928
担体 2	93.11	0.843	1.587	0.356	1.923	2.185
担体 3	95.60	0.778	1.046	0.132	0.698	1.750
担体 4	98.44	0.502	0.423	0.120	0.275	0.236
担体 5	99.54	0.172	0.077	0.045	0.027	0.140
担体 6	99.71	0.105	0.105	0.049	0.032	0.002
担体 7	81.60	0.256	0.018	0.042	12.600	5.480

単位 : 質量%

【0102】

【表 2】

	割れ率 (%)
担体 1	<1.0
担体 2	<1.0
担体 3	<1.0
担体 4	<1.0
担体 5	10.0
担体 6	15.0
担体 7	<1.0

【0103】触媒の製造操作

これらの担体をそれぞれ用い、次のようにして触媒を製造した。

【0104】担体 1 ~ 担体 7 のそれぞれを、予め 110 ± 40 °C に調節した (熱風式) 乾燥機で、4 時間予備乾燥した。予備乾燥を行った各担体を 1 l のメスシリンダーを

用いて嵩密度の測定を行った。所定量のケイタングステン酸を秤量し、蒸留水 15 ml を加えて均一に溶解させた。さらに、表 3 調製液容量に記載の調製液量となるまで蒸留水でメスアップした後、予備乾燥を行った担体を表 3 担体重量に記載の重量をはかりとり、調製液に加え、よくかき混ぜて担体に含漬させた。液を含浸させた担体を磁性皿に移し、1 時間風乾させた後、 150°C に調節した熱風式乾燥機で、5 時間乾燥した。乾燥後、デシケーター内に移し、室温になるまで放冷した。得られた触媒の重量を測定した。また、得られた触媒の圧縮強度、割れ率を測定した。

【0105】得られた触媒の特性データを表 3 に示す。

【0106】

【表 3】

触媒	担体	担体高密度 (g/L)	担体重量 (g)	触媒成分	触媒成分担持 量 (g/L)	調製液容 量 (ml)	乾燥後重 量 (g)	圧縮強度 (N)	割れ率 (%)
触媒 1	担体 1	558	55.8	$\text{Li}_{0.01}\text{H}_{3.99}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	300	34	86.2	60	<1.0
触媒 2	担体 1	558	55.8	$\text{Li}_{0.1}\text{H}_{2.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	550	34	110.5	66	<1.0
触媒 3	担体 2	573	57.3	$\text{Li}_{0.01}\text{H}_{3.99}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	300	33	87.1	81	<1.0
触媒 4	担体 3	575	57.5	$\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	300	33	87.9	70	<1.0
触媒 5	担体 3	575	57.5	$\text{Li}_{0.001}\text{H}_{2.999}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	300	34	88.1	69	<1.0
触媒 6	担体 4	448	44.8	$\text{Li}_{0.1}\text{H}_{2.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	400	41	85.2	28	<1.0
触媒 7	担体 5	456	45.6	$\text{Li}_{0.1}\text{H}_{3.9}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	300	43	75.9	16	8.2
触媒 8	担体 5	456	45.6	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	350	43	80.9	17	8.9
触媒 9	担体 6	413	41.3	$\text{Li}_{0.1}\text{H}_{3.9}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	300	50	71.0	12	14.2
触媒 10	担体 6	413	41.3	$\text{Li}_{0.1}\text{H}_{3.9}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	350	50	76.2	11	15.6
触媒 11	担体 7	607	60.7	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	300	33	90.5	1800	<1.0

【0107】カルボン酸エステルの製造操作

上記で得られた各触媒 40 ml を SUS 316 L の耐圧容器に充填し、表 4 および表 5 記載の前処理条件、酢酸エチル製造条件に記載の条件で反応を行なった。触媒層を通過したガスを、所定時間、氷水で冷却捕集して全量を回収し（以下、これを「凝縮液」と呼ぶ。）、分析を行った。また、凝縮せずに残った未凝縮ガス（以下、こ

れを「未凝縮ガス」と呼ぶ。）について、凝縮液と同じ所定時間のガス流量をはかり、その 50 ml を取り出し、分析を行った。

【0108】得られた反応結果を表 4 および表 5 に示す。

【0109】

【表 4】

実施例	触媒	前処理条件					酢酸エチル製造条件				反応結果		
		処理気体組成 $\text{HOAc}:\text{H}_2\text{O}$ (mol 比)	ガス流量 (NL/hr)	圧力 (MPaG)	温度 (℃)	時間 (hr)	原料気体組成 $\text{C}_2\text{H}_5:\text{HOAc}:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ (mol 比)	ガス流量 (NL/hr)	圧力 (MPaG)	温度 (℃)	反応時間 (hr)	酢酸エチル STY (g/L·hr)	ブチ選 択率 (%)
1	触媒 1	なし	-	-	-	-	78.5 : 8 : 4.5 : 9	60	0.8	165	5	181	0.01
2	触媒 2	なし	-	-	-	-	70 : 8 : 4 : 18	60	0.6	165	5	186	1.97
3	触媒 3	なし	-	-	-	-	70 : 8 : 4 : 18	40	1.0	165	5	184	0.21
4	触媒 4	なし	-	-	-	-	70 : 8 : 4 : 18	80	0.8	165	5	187	1.19
5	触媒 5	なし	-	-	-	-	78.5 : 8 : 4.5 : 9	60	0.6	165	5	174	1.27
6	触媒 6	なし	-	-	-	-	70 : 8 : 3 : 19	60	0.8	170	5	190	2.34
7	触媒 7	6 : 6	60	0.8	165	12	78.5 : 8 : 4.5 : 9	60	0.8	165	5	208	0.22
8	触媒 8	6 : 6	60	0	165	12	78.5 : 8 : 4.5 : 9	60	0.8	165	5	205	0.26

【0110】

【表 5】

比較例	触媒	前処理条件					酢酸エチル製造条件					反応結果	
		処理気体組成 HOAc:H ₂ O (mol比)	ガス流量 (NL/hr)	圧力 (MPaG)	温度 (°C)	時間 (hr)	原料気体組成 C ₂ H ₄ :HOAc:H ₂ O:N ₂ (mol比)	ガス流量 (NL/hr)	圧力 (MPaG)	温度 (°C)	反応時 間(hr)	酢酸エチル STY (g/L・hr)	ブテン選 択率(%)
1	触媒7	なし	-	-	-	-	78.5 : 8 : 4.5 : 9	60	0.8	165	5	254	0.22
2	触媒8	なし	-	-	-	-	70 : 8 : 4 : 18	60	0.6	165	5	250	0.14
3	触媒9	なし	-	-	-	-	70 : 8 : 4 : 18	40	1.0	165	5	244	0.12
4	触媒10	なし	-	-	-	-	70 : 8 : 4 : 18	80	0.8	165	5	260	0.13
5	触媒11	なし	-	-	-	-	78.5 : 8 : 4.5 : 9	60	0.6	165	5	12	0.00
7	触媒8	6 : 6	60	0.8	165	12	78.5 : 8 : 4.5 : 9	60	0.8	165	5	254	0.12
8	触媒10	6 : 6	60	0	165	12	78.5 : 8 : 4.5 : 9	60	0.8	165	5	273	0.08

【0111】凝縮液の分析方法

内部標準法を用い、反応液10mlに対し、内部標準として1,4-ジオキサンを1ml添加したものを分析液として、そのうちの0.4μlを注入し、以下の条件で分析を行った。

【0112】ガスクロマトグラフィー：島津製作所

(株)製GC-14B

カラム：キャピラリーカラムTC-WAX（長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25μm）

キャリアーガス：窒素（スプリット比20、カラム流量1ml/分）

温度条件：検出器および気化室温度を200℃とし、カラム温度を、分析開始から7分間は40℃に保持し、その後10℃/分の昇温速度で230℃まで昇温し、230℃で5分間保持した。

10 検出器：FID（H₂圧70KPa、空気圧100KPa）

【0113】未凝縮ガス分析方法

絶対検量線法を用い、未凝縮ガスを50ml採取し、これをガスクロマトグラフィー装置に付属した1mlのガスサンプラーに全量流し、以下の条件で分析を行った。

1. エーテル、カルボン酸エステル、アルコール、微量副生物

ガスクロマトグラフィー装置：島津ガスクロマトグラフ用ガスサンプラー（MGS-4、計量管1ml）付ガスクロマトグラフィー（島津製作所製GC-14B）

20 カラム：バックドカラムSPAN80 15% Shinchrom A 60~80メッシュ（長さ5m）

キャリアーガス：窒素（流量25ml/分）

温度条件：検出器および気化室温度を120℃とし、カラム温度を65℃で一定とした。

検出器：FID（H₂圧60KPa、空気圧100KPa）

【0114】2. ブテン

ガスクロマトグラフィー装置：島津ガスクロマトグラフ用ガスサンプラー（MGS-4、計量管1ml）付ガスクロマトグラフィー（島津製作所製GC-14B）

30 カラム：バックドカラム Unicarbon A-400 80/100メッシュ 長さ2m

キャリアーガス：ヘリウム（流量23ml/分）

温度条件：検出器および気化室温度を130℃とし、カラム温度を40℃から95℃へ昇温速度40℃/分で昇温した。

検出器：FID（H₂圧70KPa、空気圧100KPa）

40 検出器：FID（H₂圧70KPa、空気圧100KPa）

【0115】3. エチレン

ガスクロマトグラフィー装置：島津ガスクロマトグラフ用ガスサンプラー（MGS-4；計量管1ml）付ガスクロマトグラフィー（島津製作所製GC-14B）

カラム：バックドカラム Unibeads IS 長さ3m

キャリアーガス：ヘリウム（流量20ml/分）

温度条件：検出器および気化室温度を120℃とし、カラム温度を65℃で一定とした。

検出器：TCD（He圧70KPa、Current

50 90mA、温度120℃）

【0116】また、上記の結果に基づき、触媒担体のシリカ含有量（質量％）に対する圧縮強度（N）および触媒の比活性をプロットしたグラフを図1に示す。図1から、本発明に係る珪酸質担体の珪素含有量がシリカ換算で85質量％～99質量％の範囲に有る場合に、強度が大きく、活性の高い触媒が得られることがわかる。

【0117】

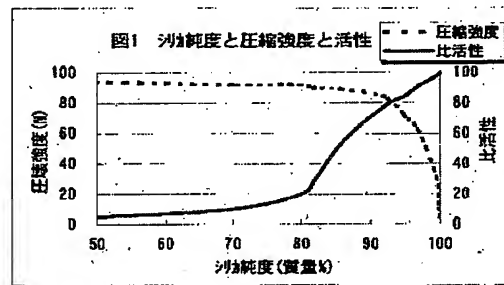
【発明の効果】以上に示したように、本発明によれば、低級オレフィンと低級脂肪族モノカルボン酸とを気相で反応させて低級脂肪族カルボン酸エステルを製造するに 10

際し、その製造用触媒に用いる珪酸質担体としてその珪素含有量が所定範囲にある担体を使用することにより、所定の強度と所定のレベルの性能を持つ触媒を得ることができ、長時間の使用においても触媒の割れ、摩耗を起こすことなく、安定した製造操作を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の実施例および比較例で用いた触媒における担体のシリカ含有量に対する圧縮強度および比活性を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード（参考）
C 07 C 67/04		C 07 C 67/04	
69/14		69/14	
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0
(72) 発明者 内田 博		F ターム（参考）	4G069 AA03 AA08 BA02A BA02B
大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株式			BA03B BB07A BB07B BC02A
会社大分生産・技術統括部内			BC04A BC04B BC10A BC13A
			BC17A BC31A BC33A BC54A
			BC59A BC60A BC60B BD05A
			BD05B BD07A BD07B CB75
			DA05 ED03 FA01 FA02 FB14
			FB57 FC08
			4H006 AA02 AC48 BA02 BA03 BA05
			BA06 BA09 BA12 BA14 BA30
			BA33 BA35 BA55 BA56 BC13
			BE60 BT12 KA11
			4H039 CA66 CF10

(54) 【発明の名称】 低級脂肪族カルボン酸エステル製造用触媒に用いる担体、それを用いた低級脂肪族カルボン酸エ

ステル製造用触媒、その触媒の製造方法およびその触媒を用いた低級脂肪族カルボン酸エステルの製造方法